

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-39922

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)2月26日

G 11 B 5/702

7350-5D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 磁気記録媒体

⑯ 特 願 昭59-160866

⑰ 出 願 昭59(1984)7月31日

⑱ 発 明 者 吉 田 栄 吉 茨城県筑波郡谷田部町大字花島新田字北原28番1 東北金属工業株式会社内

⑲ 発 明 者 稲 部 敏 久 茨城県筑波郡谷田部町大字花島新田字北原28番1 東北金属工業株式会社内

⑲ 発 明 者 安 藤 隆 茨城県筑波郡谷田部町大字花島新田字北原28番1 東北金属工業株式会社内

⑲ 発 明 者 土 師 裕 二 茨城県筑波郡谷田部町大字花島新田字北原28番1 東北金属工業株式会社内

⑳ 出 願 人 東北金属工業株式会社 仙台市郡山6丁目7番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 芦 田 坦 外2名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

磁気記録媒体

2. 特許請求の範囲

1. 磁性塗料を非磁性支持体上に塗布してなる磁気記録媒体において、磁性層のバインダー成分としてブチレンアジペートと第3級アルコール類の混合物と4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートから得られる主鎖の両末端以外の位置に第3級の水酸基を有する平均分子量20,000～30,000のポリウレタン樹脂とニトロセルロースさらに低分子量イソシアネート化合物を含有する磁気記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は磁性粉カーボンブラック、 Al_2O_3 （酸化アルミニウム）等の分散性に優れ、かつ磁性層

の耐久性に優れた磁気記録媒体に関するものである。

〔従来技術〕

一般に、オーディオテープ、ビデオテープ、フレキシブルディスク等の磁気記録媒体は、ポリエステルフィルム等の非磁性支持体上に、磁性粉末、バインダー、溶剤および分散剤、滑剤、帯電防止剤、研磨剤等の各種添加剤からなる磁性塗料を塗布して磁性層を形成したものであるが、最近、高密度化に伴って電磁変換特性は、ますます優れたものが要求され、さらに高温高湿、低温低湿等の苛酷な条件下で長時間走行に耐える信頼性に優れたものが要求されている。

この要求に答えるためには、磁性粉の分散性に優れ、再生出力信号分散、重ね書き特性等の優れた電磁変換特性が得られ、かつ耐摩耗性等の耐久性に優れたバインダーが求められている。

このようなバインダーとして、従来より種々の研究がなされているが、その1つとしてポリウレタン樹脂と塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアル

コール共重合の組合せが提案されている。

この理由としてポリウレタン樹脂単独では磁性粉との分散性に難はあるが、非較的耐久性に優れていること、又、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体単独では、磁性粉との分散性に優れるものの磁性層の可とう性が不足すること等から、両者バインダーが併用されているものである。

しかしながら分散性・耐久性の両者の優れたものが要求される場合には、いまだ不充分であった。

〔発明の目的〕

本発明は上記、従来の欠点を解消する磁性粉カーボンブラック、 Al_2O_3 等の分散性に優れ、かつ磁性層の耐久性に優れた磁気記録媒体のうち、特に優れたフレキシブルディスクを提供するものである。

〔発明の構成〕

即ち本発明は、磁性層のバインダーとして、ブチレンアジペートと第3級アルコール類の混合物と4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを反

トと、1,2,3-ヒドロキシ-2-メチル-プロパン、1,2,3-ヒドロキシ-エチル-プロパン、1,2,5-ヒドロキシ-2-メチル-プロパン、等の第3級アルコール類を混合して成る混合物に有機ジイソシアネートとして、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを反応して得られる主鎖の両末端以外の位置に第3級の水酸基を有する平均分子量20,000~30,000のポリウレタン樹脂である。

本発明で使用するポリウレタン樹脂の両末端以外の水酸基の量 x は、 $0 < x < 0.025$ ミリモル/grが好ましく、 0.025 ミリモル/gr以上になると、磁性粉の分散性は向上するもののモジュレーションが大きくなり、フレキシブルディスクとしては好ましくない。又低分子量イソシアネート化合物と架橋を行なう場合には、かえって磁性層を硬化させてしまい、耐久性が阻害される結果となり、さらに、カーボンブラック Al_2O_3 等の分散性の悪い添加剤を含む場合には、塗料中のカーボンブラック Al_2O_3 等の色分け現象が起きて好ましくない。

応して得られる主鎖の両末端以外の位置に、第3級の水酸基を有する平均分子量20,000~30,000のポリウレタン樹脂とニトロセルロースさらに低分子量イソシアネート化合物を含有することを特徴とする。

〔作用効果〕

本発明は磁性塗料のバインダーとして主鎖の両末端以外の位置に第3級の水酸基を有するポリウレタン樹脂を含有するため、磁性粉との親和性が増大し、かつカーボンブラック、 Al_2O_3 等の塗料中における色分け現象を生ずることなく、分散性を向上することが出来る。

さらに、ニトロセルロースと低分子量イソシアネートを含有することで、磁性層に適度な可とう性を付与することができ、高温高湿、低温低湿等の苛酷な条件下での長時間走行に耐え得る信頼性に優れた磁性層が形成される。

本発明で使用するポリウレタン樹脂は、アジピン酸のジカルボン酸と1,4-ブチレングリコールとの重縮合によって得られるブチレンアジペー

本発明で使用するポリウレタン樹脂の平均分子量は、20,000~30,000が好ましく、平均分子量が20,000以下では、磁性粉の分散性は優れるが、磁性層の摩耗性に劣り、長期走行に安定性を欠き、又平均分子量が30,000以上になると磁性層の摩耗性は向上するが磁性粉の分散性に劣り不適である。

本発明で使用するニトロセルロースとしては、平均重合度及びチッ素分が各々35~110、及び10.7~12.2%（平均置換度1.9~2.3）の範囲にあれば良く、市販品としては、旭化成(株)製HIG 1/16、HIG 1/8、HIG 1/4、HIG 1/2、HIG 1、及びLIG 1/8、LIG 1/4、LIG 1/2あるいは、ダイセル化学工業(株)製RS 1/16、RS 1/8、RS 1/4、RS 1/2及びSS 1/8、SS 1/4、SS 1/2等がある。

本発明で使用する低分子量イソシアネート化合物としては、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イン

ホロジイソシアネート、キシレンジイソシアネート等のジイソシアネート類、およびこれらジイソシアネート3モルとトリオール1モルを反応して得られる3官能性低分子量イソシアネート化合物などがあり、市販品の多くのものを用いることができる。

例えば、日本ポリウレタン社製コロネートL、コロネートHL、コロネート2036、コロネート2014、コロネート3015、コロネート3030、住友バイエル社製デスモジュールL、デスモジュール14、スミジュールL、スミジュールT80、武田薬品工業社製タケネートD102、タケネートD103、タケネートD103H、タケネートM402、タケネートM403、タケネートM408、大日本インキ化学社製クリスボンUX、クリスボンCL-2などがある。

本発明で使用されるブチレンアジペートと第3級アルコール類の混合物と4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートから得られる主鎖の両末端以外の位置に第3級の水酸基を有する平均分子量

20,000~30,000のポリウレタン樹脂と、ニトロセルロースの配合割合は、重量比で8/2~4/6の範囲が好ましく、この範囲からはずれると磁性層にフレキシブルディスクとしての適度な可とう性を付与させることができなくなる。

又、本発明で使用される低分子量イソシアネート化合物の添加量は、前記バインダー成分の全量に対して、10~30重量%が好ましく、少なすぎると本発明の効果が得られず、又大すぎると磁性粉の分散性を損うことになる。

本発明に使用する磁性粉末としては、 $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末、Co-被着 $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末の通常知られている磁性粉末が用いられる。

有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系、メチルクロライド、エチルクロライド、四塩化炭素等の塩素化炭化水素系の少なくとも2種以上を使用することが望

ましい。

又必要に応じて分散剤、潤滑剤、研磨剤、帯電防止剤等を添加してもよい。

本発明の磁気記録媒体は、通常の方法で製造でき、ポリエステルテレフタレートなどの非磁性支持体上に、前記磁性粉末、バインダー成分、溶剤、さらに必要に応じて各種添加剤などを含む磁性塗料を既知方法によって塗布して磁性層を形成すればよい。

以下、本発明の実施例を説明する。

[実施例1]

磁性粉…… $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ …………… 72部
(斜状比8, 平均粒径0.45)
HC = 3000e

バインダー…… $\left\{ \begin{array}{l} \text{ポリウレタン樹脂} \text{……………} 18\text{部} \\ \text{(平均分子量25,000)} \\ \text{末端以外の水酸基量0.02ミリモル/g} \\ \text{ニトロセルロース} \text{……………} 10\text{部} \end{array} \right.$

低分子量……コロネートL …………… 5部
イソシアネート (日本ポリウレタン社製)

分散剤…… $\left\{ \begin{array}{l} \text{ステアリン酸} \text{……………} 0.5\text{部} \\ \text{ブチルエステルステアレート} \text{……………} 1.5\text{部} \\ \text{トリデシルステアレート} \text{……………} 1.5\text{部} \end{array} \right.$

帯電防止剤…カーボンブラック …………… 4部
(平均粒径30mμ)

研磨剤…… Al_2O_3 …………… 2部
(平均粒径0.5μ)

溶 剤……MEK/トルエン/シクロヘキサノン=60/60/60部

この組成物をサンドミルにて、2時間混合分散し、磁性塗料を調合し、次いでこの磁性塗料を厚み75μmのポリエステルテレフタレート支持体上に塗布、乾燥して厚み2μmの磁性層を形成した。次いでこの磁性層を外径130%のディスクに打抜いて試料を作成した。

[実施例2]

実施例1の $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ をCo- $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (斜状比10, 平均粒径0.35 μm, Hc = 650 De)に代て、同様に試料を作成した。

[比較例1]

実施例1のポリウレタン樹脂に代て、主鎖の両

末端以外の位置に、第3級の水酸基を含有しないポリウレタン樹脂を使用した以外は、実施例1と同様に試料を作成した。

〔比較例2〕

実施例1のポリウレタン樹脂に代て、主鎖の両末端以外の位置に、第3級の水酸基が0.04mmol/g含有するポリウレタン樹脂を使用した以外は、実施例1と同様に試料を作成した。

〔比較例3〕

実施例1のポリウレタン樹脂の平均分子量を40,000にした以外は、実施例1と同様に試料を作成した。

上記実施例および比較例にて作成した試料について、下記の試験を行なった。

＜塗料の色別れ現象＞

サンドミルで調合した塗料をメスシリンダーにサンプリングし、5時間放置後の状態を目視観察すると共に塗料上部、下部のカーボンブラック、 Al_2O_3 の配合組成分析を行なった。

80%RH、5℃、30%RHの試験環境条件で、磁気ヘッドと接触させながら、再生出力信号の時間的変化を読みとり、初期再生出力信号の80%になるまでの時間を測定した。

得られた結果を第一表に示した。

表より本発明によって作成した試料は、カーボンブラック、 Al_2O_3 等の塗料中における色分れ現象を生ずることなく、再生出力信号分散、モジュレーションの小さい優れた電磁変換特性を得ることができ、さらに、高温高湿・低温低湿等の苛酷な条件下で長時間走行に耐えることのできる優れたバインダーであることがわかる。

以下余白

＜再生出力信号分散＞

作成した試料をジャケットに挿入し、磁気記録再生試験機で、特定トラック＜〇〇トラック＞に、125kHzの信号を記録し、その時の全再生出力信号の分散を測定した。

＜モジュレーション＞

作成した試料をジャケットに挿入し、磁気記録再生試験機で特定トラック＜〇〇トラック＞に、125kHzの信号を記録し、次式により測定した。

$$\frac{A-B}{A+B} \times 100 (\%)$$

A：特定トラック1周のうち、最大再生出力信号を含む約2,000磁束反転の平均再生出力信号

B：特定トラック1周のうち、最小再生出力信号を含む約2,000磁束反転の平均再生出力信号

＜耐久性試験＞

作成した試料をジャケットに挿入し、磁気記録再生試験機で、125kHzの信号を記録し、50℃、

第 1 表

	ポリウレタン樹脂		色分れ現象	再生出力 信号分散	モジュレー ション	耐 久 性	
	末端以外の 水酸基量	平均分子量				5 ℃	50 ℃
実施例 1	0.02 ミリモル/gr	25,000	無	3.5 mV	4 %	1000 時間以上	1000 時間以上
実施例 2	0.02	25,000	無	3.5	4 %	1000 時間以上	1000 時間以上
比較例 1	—	25,000	無	7.0	3 %	850 時間	950 時間
比較例 2	0.04	25,000	有	4.0	7 %	700 時間	700 時間
比較例 3	0.02	40,000	無	7.0	4 %	1000 時間以上	1000 時間以上

第1頁の続き

②発 明 者 佐 藤 博 美

茨城県筑波郡谷田部町大字花島新田字北原28番1 東北金
属工業株式会社内

2650
PTO 03-6250

Japanese Kokai Patent Application
No. Sho 61[1986]-39922

A handwritten signature in black ink, consisting of stylized, overlapping loops and strokes, located in the center-right area of the page.

MAGNETIC RECORDING MEDIUM

Eikichi Yoshida, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
WASHINGTON, D.C. APRIL 2003
TRANSLATED BY THE RALPH MCELROY TRANSLATION COMPANY

JAPANESE PATENT OFFICE
PATENT JOURNAL (A)
KOKAI PATENT APPLICATION NO. SHO 61[1986]-39922

Int. Cl. ⁴ :	G 11 B 5/702
Sequence No. for Office Use:	7350-5D
Filing No.:	Sho 59[1984]-160866
Filing Date:	July 31, 1984
Publication Date:	February 26, 1986
No. of Inventions:	1 (Total of 5 pages)
Examination Request:	Not filed

MAGNETIC RECORDING MEDIUM

[Jiki kiroku baiitai]

Inventors:	Eikichi Yoshida, et al.
Applicant:	Tokoku Kinzoku Kogyo K.K.

[There are no amendments to this patent.]

Claim

A magnetic recording medium characterized by the fact that in the magnetic recording medium having a magnetic coating material coated on a nonmagnetic support, a polyurethane resin, which has an average molecular weight of 20,000-30,000 and tertiary hydroxyl groups at the positions other than the two ends of the main chain and is obtained from a mixture of butylene adipate and tertiary alcohol as well as 4,4'-diphenyl methane diisocyanate, as well as nitrocellulose and an isocyanate compound with a low molecular weight are contained as the binder components for the magnetic layer.

Detailed explanation of the invention

Industrial application field

The present invention pertains to a magnetic recording medium with excellent dispersibility of magnetic powder, such as carbon black or Al_2O_3 (aluminum oxide), and excellent durability of the magnetic layer.

Prior art

Audio tape, video tape, flexible disk, and other magnetic recording media are manufactured by coating a magnetic coating material comprised of magnetic powder, binder, solvent, as well as dispersant, lubricant, antistatic agent, grinding agent and other additives on a nonmagnetic support made of polyester film, etc. to form a magnetic layer. In recent years, however, there has been demand on excellent electromagnetic converting characteristics in company with the development of high-density magnetic recording media and demand on excellent reliability against long time of operation under severe conditions, such as high temperature and high humidity or low temperature and low humidity.

To meet this demand, a binder, which can realize excellent dispersibility for the magnetic powder and excellent reproduced signal dispersion, rewriting, and other electromagnetic converting characteristics and has excellent durability, such as abrasion resistance, is required.

There have been various studies on this type of binder. One example is the proposal of the combination of polyurethane resin and vinyl chloride – vinyl acetate – vinyl alcohol copolymer.

If polyurethane resin is used alone, the dispersibility with the magnetic powder is low, while the durability is relatively good. If the vinyl chloride – vinyl acetate – vinyl alcohol copolymer is used alone, although the dispersibility with the magnetic powder is excellent, the flexibility of the magnetic layer is not good enough. Therefore, two binders are used together.

However, this combination of two binders is not good enough when both excellent dispersibility and durability are required.

Objective of the invention

The objective of the present invention is to solve the aforementioned problem by providing a type of magnetic recording medium, especially, flexible disk with excellent dispersibility of magnetic powder, such as carbon black or Al_2O_3 (aluminum oxide), and excellent durability of the magnetic layer.

Constitution of the invention

The present invention provides a magnetic recording medium characterized by containing a polyurethane resin, which has an average molecular weight of 20,000-30,000 and tertiary hydroxyl groups at the positions other than the two ends of the main chain and is obtained from the reaction between a mixture of butylene adipate and tertiary alcohol as well as 4,4'-diphenyl methane diisocyanate, as well as nitrocellulose and an isocyanate compound with a low molecular weight as the binder components for the magnetic layer.

Operation and Effect

Since the binder of the magnetic coating material used in the present invention contains a polyurethane resin having tertiary hydroxyl groups at positions other than the two ends of the main chain, the affinity with the magnetic powder is increased. Also, there is no color coding occurring in the carbon black, Al_2O_3 , or other coating material, and the dispersibility can be improved.

Also, since nitrocellulose and isocyanate with low molecular weight are contained, the magnetic layer is provided with an appropriate degree of flexibility, and a magnetic layer with high durability against long time operation under severe conditions, such as high temperature and high humidity or low temperature and low humidity, can be formed.

The polyurethane resin used in the present invention is a polyurethane resin having an average molecular weight of 20,000-30,000 and tertiary hydroxyl groups at the positions other than the two ends of the main chain and obtained by reacting 4,4'-diphenyl methane diisocyanate as an organic diisocyanate with a mixture prepared by mixing 1,2,3-hydroxy-2-methyl-propane, 1,2,3-hydroxy-ethyl-propane, 1,2,5-hydroxy-2-methyl-propane, or other tertiary alcohol with a butylene adipate obtained by performing condensation polymerization for adipic acid and 1,4-butylen glycol.

The amount x of the hydroxyl groups at the positions other than the two ends of the polyurethane resin used in the present invention is preferred to be in the range of $0 < x < 0.025$ mmol/gr. If the amount is more than 0.025 mmol/gr, although the dispersibility of the magnetic powder can be increased, the modulation becomes large, which is undesired for flexible disk. Also, when crosslinking with the isocyanate compound with low molecular weight is performed, the magnetic layer will be cured on the contrary to deteriorate the durability. In addition if carbon black, Al_2O_3 , or other additives with poor dispersibility are contained, color coding phenomenon tends to occur for the carbon black, Al_2O_3 , etc., in the coating material.

The average molecular weight of the polyurethane resin used in the present invention is preferred to be in the range of 20,000-30,000. If the average molecular weight is smaller than 20,000, although the dispersibility of the magnetic powder is excellent, the abrasion resistance of

the magnetic layer becomes poor, which deteriorates the stability during long time operation. If the average molecular weight is larger than 30,000, although the abrasion resistance of the magnetic layer is improved, the dispersibility of the magnetic powder becomes poor.

Any nitrocellulose can be used in the present invention as long as its average polymerization degree and nitrogen content are in the ranges of 35-110 and 10.7-12.2% (average substitution degree: 1.9-2.3), respectively. Examples of the commercially available nitrocellulose that can be used include HIG 1/6, HIG 1/8, HIG 1/4, HIG 1/2, HIG 1, as well as LIG 1/8, LIG 1/4, LIG 1/2 produced by Asahi Chemical Industry Co., Ltd., or RS 1/16, RS 1/8, RS 1/4, RS 1/2, as well as S 1/8, SS 1/4, SS 1/2 produced by Daicel Chemical Industry Co., Ltd..

Examples of the isocyanate compounds with low molecular weight that can be used in the present invention include 2,4-tolylene diisocyanate, 2,6-tolylene diisocyanate, 4,4'-diphenyl methane diisocyanate, hexamethylene diisocyanate, lysine diisocyanate, isoholodiiisocyanate, xylene diisocyanate, and other diisocyanates, as well as the tertiary functional isocyanate compounds with low molecular weight obtained by reacting 3 mol of the aforementioned diisocyanates with 1 mol of triol. Most of the commercially available products can be used.

Examples include Coronate L, Coronate HL, Coronate 2036, Coronate 2014, Coronate 3015, Coronate 3030 produced by Nippon Polyurethane Co., Ltd., Dismodule L, Dismodule 14, Sumidule L, Sumidule T80 produced by Sumitomo Bayer Co., Ltd., Takenate D102, Takenate D103, Takenate D103H, Takenate M402, Takenate M403, Takenate M408 produced by Takeda Chemical Industries, Ltd., and Krisvon UX, Krivon CL-2 produced by Dainippon Ink Chemical Co., Ltd.

The ratio of the polyurethane resin, which has an average molecular weight of 20,000-30000 and tertiary hydroxyl groups at the positions other than the two ends of the main chain and is obtained from a mixture of butylene adipate and tertiary alcohol as well as 4,4'-diphenyl methane diisocyanate, to the nitrocellulose used in the present invention is preferred to be in the range of 8/2-4/6 in weight ratio. If the ratio is out of this range, the magnetic layer will not have the flexibility suitable for flexible disk.

The amount of the isocyanate compound with low molecular weight added is preferred to be in the range of 10-30 wt% with respect to the total amount of the aforementioned binder components. If the amount is too small, the effect of the present invention cannot be realized. If the amount is too large, the dispersibility of the magnetic powder will be deteriorated.

Examples of the magnetic powder that can be used in the present invention include γ -Fe₂O₃ powder, Co coated γ -Fe₂O₃ powder or other regular magnetic powders.

As the organic solvent, it is preferred to use a mixture of at least two types selected from acetone, methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, cyclohexane, and other ketones, methyl acetate, ethyl acetate, butyl acetate, and other esters, benzene, toluene, xylene, and other

aromatic hydrocarbons, methyl chloride, ethylene chloride, carbon tetrachloride, and other hydrocarbon chlorides

If necessary, dispersant, lubricant, abrasion agent, antistatic agent, etc. can also be added.

The magnetic recording medium of the present invention can be manufactured using the conventional method. That is, a magnetic coating material containing the aforementioned magnetic powder, binder components, solvent, and various types of additives as demanded is coated on a nonmagnetic support made of polyester terephthalate, etc. using a conventional method to form a magnetic layer.

In the following, application examples of the present invention will be explained.

Application Example 1

Magnetic powder: γ -Fe₂O₃ (aspect ratio: 8, average particle size: 0.45) HC = 3000 e – 7 2 parts

Binder: polyurethane resin (average molecular weight: 25000, amount of hydroxyl groups at positions other than two ends: 0.02 mmol/gr) – 18 parts

Nitrocellulose: 10 parts

Isocyanate with low molecular weight: Coronate L (product of Nippon Polyurethane K.K.) – 5 parts

Dispersant and lubricant: Stearic acid – 0.5 part

Butyl ester stearate – 1.5 parts

Tridecyl stearate – 1.5 parts

Antistatic agent: Carbon black (average particle size: 30 m μ m) – 4 parts

Polishing agent: Al₂O₃ (average particle size: 0.5 μ m) – 2 parts

Solvent: MEK/toluene/cyclohexanone – 60/60/60 parts

The aforementioned composition was mixed and dispersed using a sand mill for 2 h to prepare a magnetic coating material. Then, the magnetic coating material was coated on a 75- μ m-thick support made of polyester terephthalate, followed by drying to form a 2 μ m thick magnetic layer. After that, the magnetic layer was punched into disk with an outer diameter of 130 mm to form a sample.

Application Example 2

A sample was formed in the same way as described in Application Example 1 except that the γ -Fe₂O₃ was substituted with Co- γ Fe₂O₃ (aspect ratio: 10, average particle size: 0.35, Hc = 650 De).

Comparative Example 1

A sample was formed in the same way as described in Application Example 1 except that the polyurethane resin used in Application Example 1 was substituted with a polyurethane resin having no tertiary hydroxyl group at positions other than the two ends of the main chain.

Comparative Example 2

A sample was formed in the same way as described in Application Example 1 except that the polyurethane resin used in Application Example 1 was substituted with a polyurethane resin containing 0.04 mmol/gr of tertiary hydroxyl groups at positions other than the two ends of the main chain.

Comparative Example 3

A sample was formed in the same way as described in Application Example 1 except that the average molecular weight of the polyurethane resin used in Application Example 1 was changed to 40,000.

The following tests were carried out for the samples obtained in the application examples and comparative examples.

<Color coding phenomenon of the coating material>

The coating material prepared using the sand mill was sampled in a mess cylinder. After the sample was left to stand for 5 h, its state was observed visually. In the meantime, the composition of the carbon black, Al_2O_3 in the upper and lower parts of the coating material was analyzed.

<Dispersion of reproduced output signals>

The obtained sample was inserted into a jacket. In a magnetic recording/playback tester, signals of 125 kHz were recorded on a specific track <OO track>. The dispersion in all of the reproduced output signals at that time was measured.

<Modulation>

The obtained sample was inserted into a jacket. In a magnetic recording/playback tester, signals of 125 kHz were recorded on a specific track <OO track>. Modulation was measured as follows.

$$\frac{A-B}{A+B} \times 100 (\%)$$

A: Average reproduced output signal of about 2000 magnetic flux reversals including the maximum reproduced output signal among 1 circle of the specific track

B: Average reproduced output signal of about 2000 magnetic flux reversals including the minimum reproduced output signal among 1 circle of the specific track

<Durability test>

The obtained sample was inserted into a jacket. In a magnetic recording/playback tester, signals of 125 kHz were recorded. Under the test environmental conditions of 50°C, 80% RH, 5°C, 30% RH, the variation in the reproduced output signal over time was read while the sample was brought to contact with the magnetic head. The time until the reproduced output signal became 80% of the initial reproduced output signal was measured.

The obtained results are listed in Table 1.

As can be seen from the table, for the samples prepared according to the present invention, no color coding phenomenon occurs in the coating material of carbon black, Al_2O_3 , etc. Excellent electromagnetic converting characteristics with low dispersion in reproduced output signal and low modulation can be obtained. Also, the binder shows excellent durability against long time operation under severe conditions, such as high temperature and high humidity or low temperature and low humidity.

Table 1

	③ ポリウレタン樹脂		色分れ現象 ⑦	再生出力 信号分散 ⑩	モジュレーション ⑪	⑫ 耐 久 性	
	末端以外の 水酸基量 ④	平均分子量⑤				5 °C	50 °C
① 実施例 1	0.02 ミリモル/gr ⑥	25,000	無 ⑧	3.5 mV	4 %	1000 時間以上 ⑬	1000 時間以上 ⑬
① 実施例 2	0.02	25,000	無 ⑧	3.5	4 %	1000 時間以上 ⑬	1000 時間以上 ⑬
② 比較例 1	—	25,000	無 ⑧	7.0	3 %	850 時間 ⑭	950 時間 ⑮
② 比較例 2	0.04	25,000	有 ⑨	4.0	7 %	700 時間 ⑯	700 時間 ⑯
② 比較例 3	0.02	40,000	無 ⑧	7.0	4 %	1000 時間以上 ⑬	1000 時間以上 ⑬

- Key: 1 Application Example
 2 Comparative Example
 3 Polyurethane resin
 4 Amount of hydroxyl groups at positions other than ends
 5 Average molecular weight
 6 0.02 mmol/gr

- 7 Color coding phenomenon
- 8 No
- 9 Yes
- 10 Dispersion of the reproduced output signal
- 11 Modulation
- 12 Durability
- 13 1000 h or longer
- 14 850 h or longer
- 15 950 h or longer
- 16 700 h or longer

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-39922

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)2月26日

G 11 B 5/702

7350-5D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 磁気記録媒体

⑯ 特 願 昭59-160866

⑰ 出 願 昭59(1984)7月31日

⑱ 発 明 者 吉 田 栄 吉 茨城県筑波郡谷田部町大字花島新田字北原28番1 東北金属工業株式会社内

⑱ 発 明 者 稲 部 敏 久 茨城県筑波郡谷田部町大字花島新田字北原28番1 東北金属工業株式会社内

⑱ 発 明 者 安 藤 隆 茨城県筑波郡谷田部町大字花島新田字北原28番1 東北金属工業株式会社内

⑱ 発 明 者 土 師 裕 二 茨城県筑波郡谷田部町大字花島新田字北原28番1 東北金属工業株式会社内

⑲ 出 願 人 東北金属工業株式会社 仙台市郡山6丁目7番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 芦 田 坦 外2名

最終頁に続く

PTO 2003-2650

S.T.I.C. Translations Branch

明 細 書

1. 発明の名称

磁気記録媒体

2. 特許請求の範囲

1. 磁性塗料を非磁性支持体上に塗布してなる磁気記録媒体において、磁性層のバインダー成分としてアチレンアジペートと第3級アルコール類の混合物と4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートから得られる主鎖の両末端以外の位置に第3級の水酸基を有する平均分子量20,000~30,000のポリウレタン樹脂とニトロセルロースさらに低分子量イソシアネート化合物を含有する磁気記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は磁性粉カーボンブラック、 Al_2O_3 （酸化アルミニウム）等の分散性に優れ、かつ磁性層

の耐久性に優れた磁気記録媒体に関するものである。

〔従来技術〕

一般に、オーディオテープ、ビデオテープ、フレキシブルディスク等の磁気記録媒体は、ポリエステルフィルム等の非磁性支持体上に、磁性粉末、バインダー、溶剤および分散剤、滑剤、帯電防止剤、研磨剤等の各種添加剤からなる磁性塗料を塗布して磁性層を形成したものであるが、最近、高密度化に伴って電磁変換特性は、ますます優れたものが要求され、さらに高温高湿、低温低湿等の苛酷な条件下で長時間走行に耐える信頼性に優れたものが要求されている。

この要求に答えるためには、磁性粉の分散性に優れ、再生出力信号分散、重ね書き特性等の優れた電磁変換特性が得られ、かつ耐摩耗性等の耐久性に優れたバインダーが求められている。

このようなバインダーとして、従来より種々の研究がなされているが、その1つとしてポリウレタン樹脂と塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアル

コール共重合の組合せが提案されている。

この理由としてポリウレタン樹脂単独では磁性粉との分散性に難はあるが、非較的耐久性に優れていること、又、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体単独では、磁性粉との分散性に優れるものの磁性層の可とう性が不足すること等から、兩者バインダーが併用されているものである。

しかしながら分散性・耐久性の兩者の優れたものが要求される場合には、いまだ不充分であった。

〔発明の目的〕

本発明は上記、従来の欠点を解消する磁性粉カーボンブラック、 Al_2O_3 等の分散性に優れ、かつ磁性層の耐久性に優れた磁気記録媒体のうち、特に優れたフレキシブルディスクを提供するものである。

〔発明の構成〕

即ち本発明は、磁性層のバインダーとして、ブチレンアジペートと第3級アルコール類の混合物と4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを反

トと、1,2,3-ヒドロキシ-2-メチル-プロパン、1,2,3-ヒドロキシ-エチル-プロパン、1,2,5-ヒドロキシ-2-メチル-プロパン、等の第3級アルコール類を混合して成る混合物に有機ジイソシアネートとして、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを反応して得られる主鎖の両末端以外の位置に第3級の水酸基を有する平均分子量20,000~30,000のポリウレタン樹脂である。

本発明で使用するポリウレタン樹脂の両末端以外の水酸基の量 x は、 $0 < x < 0.025$ ミリモル/grが好ましく、 0.025 ミリモル/gr以上になると、磁性粉の分散性は向上するもののモジュレーションが大きくなり、フレキシブルディスクとしては好ましくない。又低分子量イソシアネート化合物と架橋を行なう場合には、かえって磁性層を硬化させてしまい、耐久性が阻害される結果となり、さらに、カーボンブラック Al_2O_3 等の分散性の悪い添加剤を含む場合には、塗料中のカーボンブラック Al_2O_3 等の色分け現象が起きて好ましくない。

応して得られる主鎖の両末端以外の位置に、第3級の水酸基を有する平均分子量20,000~30,000のポリウレタン樹脂とニトロセルロースさらに低分子量イソシアネート化合物を含有することを特徴とする。

〔作用効果〕

本発明は磁性塗料のバインダーとして主鎖の両末端以外の位置に第3級の水酸基を有するポリウレタン樹脂を含有するため、磁性粉との親和性が増大し、かつカーボンブラック、 Al_2O_3 等の塗料中における色分け現象を生ずることなく、分散性を向上することが出来る。

さらに、ニトロセルロースと低分子量イソシアネートを含有することで、磁性層に適度な可とう性を付与することができ、高温高湿、低温低湿等の苛酷な条件下での長時間走行に耐え得る信頼性に優れた磁性層が形成される。

本発明で使用するポリウレタン樹脂は、アジピン酸のジカルボン酸と1,4-ブチレングリコールとの重縮合によって得られるブチレンアジペー

本発明で使用するポリウレタン樹脂の平均分子量は、20,000~30,000が好ましく、平均分子量が20,000以下では、磁性粉の分散性は優れるが、磁性層の摩耗性に劣り、長期走行に安定性を欠き、又平均分子量が30,000以上になると磁性層の摩耗性は向上するが磁性粉の分散性に劣り不適である。

本発明で使用するニトロセルロースとしては、平均重合度及びチッ素分が各々35~110、及び10.7~12.2%（平均置換度1.9~2.3）の範囲にあれば良く、市販品としては、旭化成(株)製HIG 1/16、HIG 1/8、HIG 1/4、HIG 1/2、HIG 1、及びLIG 1/8、LIG 1/4、LIG 1/2あるいは、ダイセル化学工業(株)製RS 1/16、RS 1/8、RS 1/4、RS 1/2及びSS 1/8、SS 1/4、SS 1/2等がある。

本発明で使用する低分子量イソシアネート化合物としては、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リンジイソシアネート、イン

ホロジイソシアネート、キシレンジイソシアネート等のジイソシアネート類、およびこれらジイソシアネート3モルとトリオール1モルを反応して得られる3官能性低分子量イソシアネート化合物などがあり、市販品の多くのものを用いることができる。

例えば、日本ポリウレタン社製コロネートL、コロネートHL、コロネート2036、コロネート2014、コロネート3015、コロネート3030、住友バイエル社製デスモジュールL、デスモジュール14、スミジュールL、スミジュールT80、武田薬品工業社製タケネートD102、タケネートD103、タケネートD103H、タケネートM402、タケネートM403、タケネートM408、大日本インキ化学社製クリスボンUX、クリスボンCL-2などがある。

本発明で使用されるブチレンアジペートと第3級アルコール類の混合物と4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートから得られる主鎖の両末端以外の位置に第3級の水酸基を有する平均分子量

20,000~30,000のポリウレタン樹脂と、ニトロセルロースの配合割合は、重量比で8/2~4/6の範囲が好ましく、この範囲からはずれると磁性層にフレキシブルディスクとしての適度な可とう性を付与させることができなくなる。

又、本発明で使用される低分子量イソシアネート化合物の添加量は、前記バインダー成分の全量に対して、10~30重量%が好ましく、少なすぎると本発明の効果が得られず、又大すぎると磁性粉の分散性を損うことになる。

本発明に使用する磁性粉末としては、 $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末、Co-被着 $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末の通常知られている磁性粉末が用いられる。

有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系、メチルクロライド、エチルクロライド、四塩化炭素等の塩素化炭化水素系の少なくとも2種以上を使用することが望

ましい。

又必要に応じて分散剤、潤滑剤、研磨剤、帯電防止剤等を添加してもよい。

本発明の磁気記録媒体は、通常の方法で製造でき、ポリエステルテレフタレートなどの非磁性支持体上に、前記磁性粉末、バインダー成分、溶剤、さらに必要に応じた各種添加剤などを含む磁性塗料を既知方法によって塗布して磁性層を形成すればよい。

以下、本発明の実施例を説明する。

〔実施例1〕

磁性粉	$r\text{-Fe}_2\text{O}_3$	72部
	(斜状比8, 平均粒径0.45) HC = 3000e	
バインダー	<div> <div>ポリウレタン樹脂</div> <div>(平均分子量25,000 末端以外の水酸基量0.02ミリモル/gr)</div> <div>ニトロセルロース</div> </div>	18部 10部
低分子量	コロネートL	5部
イソシアネート	(日本ポリウレタン社製)	

分散剤	ステアリン酸	0.5部
潤滑剤	ブチルエステルステアレート	1.5部
	トリアシルステアレート	1.5部

帯電防止剤…カーボンブラック 4部
(平均粒径30 μ)

研磨剤… Al_2O_3 2部
(平均粒径0.5 μ)

溶 剤…MEK/トルエン/シクロヘキサノン=60/60/60部

この組成物をサンドミルにて、2時間混合分散し、磁性塗料を調合し、次いでこの磁性塗料を厚み75 μ mのポリエステルテレフタレート支持体上に塗布、乾燥して厚み2 μ mの磁性層を形成した。次いでこの磁性層を外径130%のディスクに打抜いて試料を作成した。

〔実施例2〕

実施例1の $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ をCo- $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (斜状比10, 平均粒径0.35 μ , HC = 6500e)に代て、同様に試料を作成した。

〔比較例1〕

実施例1のポリウレタン樹脂に代て、主鎖の両

末端以外の位置に、第3級の水酸基を含有しないポリウレタン樹脂を使用した以外は、実施例1と同様に試料を作成した。

〔比較例2〕

実施例1のポリウレタン樹脂に代て、主鎖の両末端以外の位置に、第3級の水酸基が0.04mole/g含有するポリウレタン樹脂を使用した以外は、実施例1と同様に試料を作成した。

〔比較例3〕

実施例1のポリウレタン樹脂の平均分子量を40,000にした以外は、実施例1と同様に試料を作成した。

上記実施例および比較例にて作成した試料について、下記の試験を行なった。

＜塗料の色別れ現象＞

サンドミルで調合した塗料をメスシリンダーにサンプリングし、5時間放置後の状態を目視観察すると共に塗料上部、下部のカーボンブラック、 Al_2O_3 の配合組成分析を行なった。

80%RH、5℃、30%RHの試験環境条件で、磁気ヘッドと接触させながら、再生出力信号の時間的変化を読みとり、初期再生出力信号の80%になるまでの時間を測定した。

得られた結果を第一表に示した。

表より本発明によって作成した試料は、カーボンブラック、 Al_2O_3 等の塗料中における色分れ現象を生ずることなく、再生出力信号分散、モジュレーションの小さい優れた電磁変換特性を得ることができ、さらに、高温高湿・低温低湿等の苛酷な条件下で長時間走行に耐えることのできる優れたバインダーであることがわかる。

以下余白

＜再生出力信号分散＞

作成した試料をジャケットに挿入し、磁気記録再生試験機で、特定トラック<〇〇トラック>に、125kHzの信号を記録し、その時の全再生出力信号の分散を測定した。

＜モジュレーション＞

作成した試料をジャケットに挿入し、磁気記録再生試験機で特定トラック<〇〇トラック>に、125kHzの信号を記録し、次式により測定した。

$$\frac{A - B}{A + B} \times 100 (\%)$$

A：特定トラック1周のうち、最大再生出力信号を含む約2,000磁束反転の平均再生出力信号

B：特定トラック1周のうち、最小再生出力信号を含む約2,000磁束反転の平均再生出力信号

＜耐久性試験＞

作成した試料をジャケットに挿入し、磁気記録再生試験機で、125kHzの信号を記録し、50℃、

第 1 表

	ポリウレタン樹脂		色分れ現象	再生出力 信号分散	モジュレー ション	耐 久 性	
	末端以外の 水酸基量	平均分子量				5 ℃	50 ℃
実施例 1	0.02 ミリモル/g _T	25,000	無	3.5 mV	4 %	1000 時間以上	1000 時間以上
実施例 2	0.02	25,000	無	3.5	4 %	1000 時間以上	1000 時間以上
比較例 1	—	25,000	無	7.0	3 %	850 時間	950 時間
比較例 2	0.04	25,000	有	4.0	7 %	700 時間	700 時間
比較例 3	0.02	40,000	無	7.0	4 %	1000 時間以上	1000 時間以上

第1頁の続き

⑨発 明 者 佐 藤 博 美 茨城県筑波郡谷田部町大字花島新田字北原28番1 東北金
属工業株式会社内